

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320276

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 285/00	MQX	7142-4 J		
B 01 J 13/14				
C 08 F 2/44	MCP	7442-4 J		
C 09 C 3/10	P BX	6904-4 J		
		8317-4 G	B 01 J 13/02	B

審査請求 未請求 請求項の数1(全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-127249

(22)出願日 平成4年(1992)5月20日

(71)出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72)発明者 村本 壽市

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 岡田 英積

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 斎藤 宏一

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葵 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 両親媒性グラフトポリマーを用いて疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法

(57)【要約】

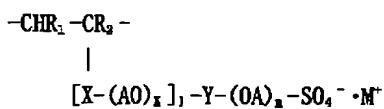
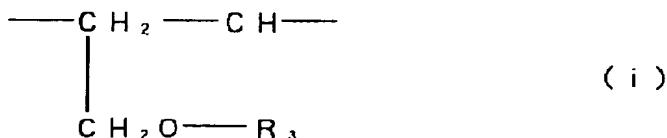
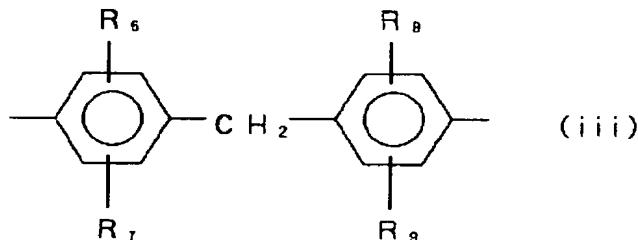
【構成】 疎水性粉体100重量部と両親媒性グラフトポリマー1～50重量部と皮膜形成用モノマーもしくはプレポリマー5～300重量部とを含有する疎水性粉体分散ペーストを調製する工程；得られる疎水性粉体分散ペーストを固形分濃度5～50重量%となるように水性媒体中に分散させる工程；および得られる分散体を加熱もしくは光照射することにより分散粒子と水性媒体との界面に存在する皮膜形成用モノマーもしくはプレポリマーを重合させる工程；を包含する疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法。

【効果】 耐水性に優れるカプセル皮膜を有するために塗料組成物に用いた場合でも塗膜の耐水性を損なわないマイクロカプセル化疎水性粉体が得られる、疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法が提供された。

【特許請求の範囲】

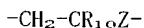
【請求項1】 ①疎水性粉体100重量部と；

A)式

[式中、R₁およびR₂は水素原子またはメチル基であり、A*[式中、R₃は炭素数6～25のアルキルもしくはアリール基である。][式中、R₄およびR₅は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。][式中、R₆、R₇、R₈およびR₉は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]

のいずれかで示す構造を有する結合基であり、kは0～20の整数であり、1は0または1であり、mは5～30の整数であり、M⁺はプロトン、アンモニウムカチオンまたはアルカリ金属カチオンである。]で示す構造を有する、親水性側鎖を有する繰り返し単位80～30重量%と、

B)式



[式中、R₁₀は水素原子またはメチル基であり、Zは式-COOR₁₁、または



[式中、R₁₁は炭素数1～25のアルキル、アリール、アルケニルもしくはアラルキル基である]で示す構造を有する基である。]で示す構造を有する、疎水性側鎖を有す

る繰り返し単位20～70重量%と、

C)その他の α 、 β -エチレン性不飽和モノマーの繰り返し単位0～10重量%とを有する、数平均分子量2,000～20,000の範囲の両親媒性グラフトポリマー1～50重量部と；皮膜形成用モノマーもしくはプレポリマー5～300重量部と；を含有する疎水性粉体分散ペーストを調製する工程；

②得られる疎水性粉体分散ペーストを固形分濃度5～50重量%となるように水性媒体中に分散させる工程；および

③得られる分散体を加熱もしくは光照射することにより分散粒子と水性媒体との界面に存在する皮膜形成用モノマーもしくはプレポリマーを重合させる工程；を包含する、疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】複合系高分子材料および塗料の分野においては、材料および塗膜の物理的特性の向上や機能性の付与を目的として、顔料などのような粉体状添加剤をポリマーを用いてマイクロカプセル化することが従来から広く行なわれてきた。

【0003】例えば、防カビ剤または防汚剤のような塗料添加剤をマイクロカプセル化することにより防カビ剤または防汚剤に徐放機能が付与されるので、これらのカプセルを含有する機能性塗料の有効期間は著しく延長される。また、例えば、カプセル化された顔料は塗料中における分散性が良好なので、塗料の貯蔵安定性のみならず塗膜の光沢や物理的強度の向上にも大きく寄与する。

【0004】これまで粉体をマイクロカプセル化する技術分野では、研究対象となる粉体は表面極性の高い(すなわち表面親水性の高い)金属酸化物(例えば、 TiO_2 および SiO_2)のような無機材料が主体を占めてきた。その理由は、モノマー重合によるカプセル化を行なう際に、カプセル皮膜の形成を比較的容易かつ効率的に行なうためには、モノマーおよび開始剤を静電的な相互作用により粉体の界面に吸着させる必要があるからである。このような先行技術は、長井勝利著、「重合法による無機微粒子のポリマーカプセル化」、高分子加工出版、第39巻、第1号、第17~22頁、(1990年)に詳しく述べられている。

【0005】したがって、モノマーを吸着させるのに有効な極性官能基を表面にあまり有しない疎水性の顔料または固体防汚剤をマイクロカプセル化するためには、このような手法は不都合である。

【0006】例えば、特開平2-163174号公報および米国特許4,766,051号公報では、疎水性の有機顔料をあらかじめ疎水性の分散樹脂中に分散させた分散ペーストを調

製し、その後、得られる分散ペーストをカプセル皮膜を形成するために必要なモノマーと共に水性媒体中に乳化分散する技術が述べられている。

【0007】これらの技術で用いる分散樹脂は疎水性なので水分散性に乏しい。したがって、疎水性顔料を水性媒体中に充分に均一に乳化分散させるためには、低分子量の界面活性剤や強親水性樹脂(例えば、ポリビニルアルコール等)のような親水性分散安定剤をさらに添加する必要がある。このような低分子量の親水性成分または

10 強親水性樹脂を用いてマイクロカプセル化を行うと、強い親水性を有するカプセル皮膜が形成される。強い親水性のカプセル皮膜を有するマイクロカプセル化顔料を塗料組成物に用いた場合には、塗膜の耐水性が損なわれる等の欠点が生じる。

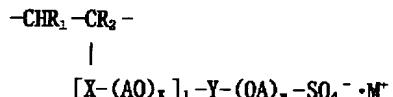
【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、耐水性に優れるカプセル皮膜を有するために塗料組成物に用いた場合でも塗膜の耐水性を損なわないマイクロカプセル化疎水性粉体が得られる、疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、疎水性粉体10重量部と；

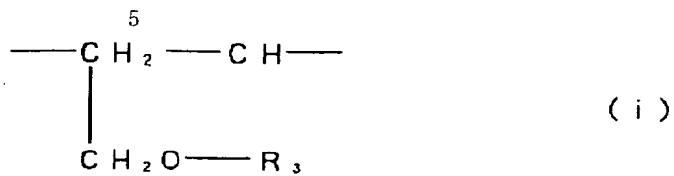
A)式



【式中、 R_1 および R_2 は水素原子またはメチル基であり、 A は炭素数2~3のアルキレン基であり、 X は $-\text{COO}-$ または $-\text{CH}_2\text{O}-$ であり、 Y は以下の式(i)、(ii)または(iii)

【0010】

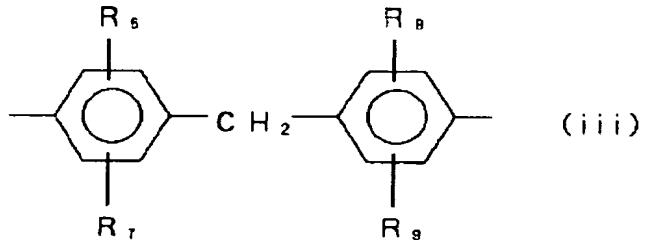
【化2】



[式中、R₃は炭素数6～25のアルキルもしくはアリール基である。]



[式中、R₄およびR₅は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]



[式中、R₆、R₇、R₈およびR₉は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～25のアルキルもしくはアリール基である。]

【0011】のいずれかで示す構造を有する結合基であり、kは0～20の整数であり、1は0または1であり、mは5～30の整数であり、M⁺はプロトン、アンモニウムカチオンまたはアルカリ金属カチオンである。】で示す構造を有する、親水性側鎖を有する繰り返し単位80～30重量%と、

B)式

-CH₂-CR₁₀Z-

[式中、R₁₀は水素原子またはメチル基であり、Zは式

-COOR₁₁、または

-R₁₁

[式中、R₁₁は炭素数1～25のアルキル、アリール、アルケニルもしくはアラルキル基である】で示す構造を有する基である。】で示す構造を有する、疎水性側鎖を有する繰り返し単位20～70重量%と、C)その他の α 、 β -エチレン性不飽和モノマーの繰り返し単位0～10重量%とを有する、数平均分子量2,000～200,000の範囲の両親媒性グラフトポリマー1～50重量部と；皮膜形成用モノマーもしくはプレポリマー5～300重量部と；を含有する疎水性粉体分散ペーストを調製する工程；

30 ②得られる疎水性粉体分散ペーストを固形分濃度5～50重量%となるように水性媒体中に分散させる工程；および

③得られる分散体を加熱もしくは光照射することにより分散粒子と水性媒体との界面に存在する皮膜形成用モノマーもしくはプレポリマーを重合させる工程；を包含する疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法を提供するものであり、そのことにより、上記目的が達成される。

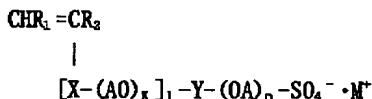
【0012】本発明の製造方法によって得られるマイクロカプセル径は、芯物質である疎水性粉体径およびそれを被覆するのに用いるポリマー量によって種々異なるが、概して平均粒径0.05～20 μ mの範囲である。

【0013】本発明に用いる疎水性粉体には、塗料組成物に含有させうる全ての疎水性かつ難溶性粉体が挙げられる。これらには、例えば、無機および有機顔料、または塗膜に種々の機能を付与する防汚剤および防カビ剤のような添加剤が挙げられる。具体的には、カーボンブラックおよびクロムイエロー(黄鉛)のような無機顔料、フタロシアニン金属塩(フタロシアニンブルーなど)、不溶性アゾ顔料(ファストエローなど)、染色レーキ(ファナールレーキなど)、イソインドリノン、ペリノン、ペ

リレン、キナクリドンおよびジオキサジンバイオレット等のような有機顔料、2-ピリジンチオール-1-オキサイドの金属塩(Zn、Mg、Cu、Fe、Hg、AgおよびPb等の金属塩)、2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-S-トリアジン、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3(2H)イソチアゾロン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、N,N'-ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩のような有機固体防汚剤が挙げられる。

【0014】ノニオン性およびアニオン性の親水性を示す本発明に用いる両親媒性グラフトポリマーは、親水性部分を有するエチレン性不飽和モノマー(a)と疎水性部分を有するエチレン性不飽和モノマー(b)と必要に応じてその他のエチレン性不飽和モノマー(c)とをラジカル重合することにより調製される。

【0015】(a)両親媒性グラフトポリマーを調製するために用いる親水性部分有するエチレン性不飽和モノマーは、式



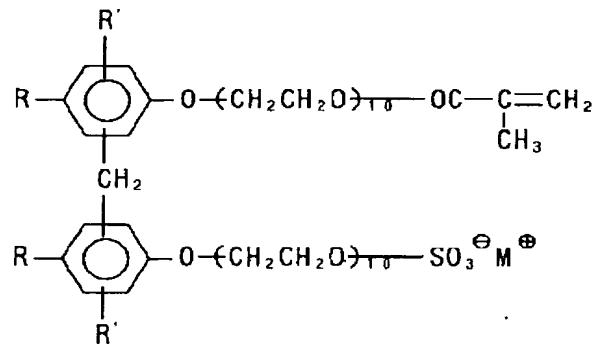
[式中、R₁、R₂、A、X、Y、k、l、mおよびM⁺は上記と同意義である。]で示す構造を有する化合物である。

【0016】このようなモノマーは市販されている。

【0017】例えば、式

【0018】

【化3】

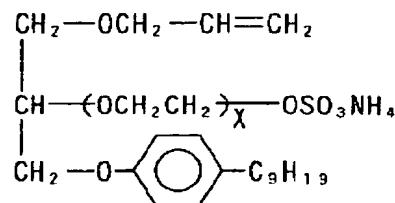


【0019】[式中、Rは水素原子または炭素数1~25のアルキル基であり、R'は炭素数1~25のアルキル基、ベンジル基またはスチリル基であり、M⁺はNH₄⁺またはNa⁺である。]で示す構造を有するモノマーは、日本乳化剤社より「RA-1022」(M=NH₄⁺)、または「RA-1024」(M=Na⁺)の商品名で市販されている。

【0020】また、式

【0021】

【化4】

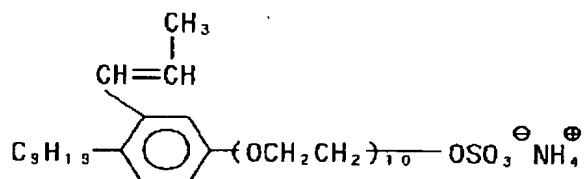


【0022】[式中、xは約10または約30である。]で示す構造を有するモノマーは旭電化工業社より「アデカリアソープSE-10N」(x=10)、または「アデカリアソープSE-30N」(x=30)の商品名で市販されている。

【0023】また、式

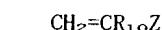
【0024】

【化5】



【0025】で示す構造を有するモノマーは第一工業製薬社より「アクアロンHS-10」の商品名で市販されている。

【0026】(b)両親媒性グラフトポリマーを調製するために用いる疎水性部分を有するエチレン性不飽和モノマーは、式



[式中、R₁およびZは上記と同意義である。]で示す構造を有するモノマーである。

【0027】このようなモノマーの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ステレン、ビニルトルエン、t-ブチルステレンおよびビニルナフタレン等が挙げられる。

【0028】(c)両親媒性グラフトポリマーを調製するために必要に応じて用いるその他のエチレン性不飽和モノマーは上記のエチレン性不飽和モノマー(a)および(b)

と共重合可能なモノマーであれば特に限定されないが、親水性官能基を有するモノマーであることが好ましい。具体的には、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、(メタ)アクリロキシエチルホスフェート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル-N-メタクリロキシ-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン

ン、1-(3-スルホプロピル)-2-ビニルビリジニウム-ベタイン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、グリシルメタアクリレート、酢酸ビニルおよびジアセトンアクリルアミド等が挙げられる。

【0029】モノマー(a)と(b)と(c)とは、(a)+(b)+(c)=100重量%とした場合に、好ましくは80~30/20~70/0~10重量%、さらに好ましくは70~40/30~60/0~5重量%の割合で共重合させる。共重合させる割合が上記の範囲を逸脱すると重合後のポリマーの両親媒性が乏しくなり、本発明の目的に合わなくなる。重合法には溶液重合のような通常のラジカル重合反応を用いることができる。分子量は、2,000~200,000の範囲となるように調節することが好ましい。

【0030】例えば、モノマー(a)、(b)および必要に応じて(c)の混合液を、ラジカル重合開始剤と共に反応に適する温度(20~200°C、好ましくは60~150°C)に加熱した媒体中に滴下することにより本発明に用いる両親媒性グラフトポリマーが得られる。このような方法は当該技術分野で周知である。

【0031】上記のような親水性部分を有するエチレン性不飽和モノマー(a)と疎水性部分を有するエチレン性不飽和モノマー(b)とを共重合させることにより、得られるポリマーに両親媒性が付与される。本発明で用いる両親媒性ポリマーは親水性部分を主鎖に、疎水性部分を側鎖として有する。したがって、水中において疎水性粉体表面に強く吸着する主鎖、および粉体表面よりバルク水相へ向けて溶媒和可能な側鎖を同一分子中に有することとなるので、疎水性粉体の水性媒体中への分散化が容易になる。また、このポリマーは親水性側鎖の末端にスルホン酸塩を有する。スルホン酸およびその塩は水中では強電解質なので、両親媒性ポリマーの側鎖末端にこのような基を位置させることで粉体表層に強い負電荷が付与される。そのことにより粒子間に電荷反発力の効果が生じ、凝集防止に著しい効果が生じる。その結果、このポリマーを用いると疎水性粉体は水性媒体中に良好に分散される。

【0032】本発明では、疎水性粉体分散樹脂の代わりに上記の両親媒性グラフトポリマーを用いること、そして低分子量の界面活性剤や強親水性樹脂(例えば、ポリビニルアルコール等)のような親水性分散安定剤を用いないこと以外は従来法と実質的に同様にしてマイクロカプセル化を行う。まず、カプセル皮膜形成モノマーを疎水性粉体(芯物質)および両親媒性グラフトポリマーと共に混合することにより疎水性粉体分散ペーストを調製する。その際に、疎水性粉体100重量部に対して、両親媒性グラフトポリマー1~50重量部、好ましくは3~30重量部、カプセル皮膜形成モノマーもしくはプレポリマー5~300重量部、好ましくは10~100重量部、および油溶性開始剤(例えば、ラウリルパーオキシド)もしくは重合触媒を適量添加する。

(6) 10

【0033】ついで、得られるペーストを水性媒体中に分散させる。その際に、水性媒体を固形分濃度5~50%になる様に疎水性粉体分散ペーストを分散させることができが好ましい。分散に際しては通常の分散機、乳化機を粒度調整など目的に応じて使用することができる。

【0034】カプセル皮膜形成法は、芯となる物質(ここでは疎水性粉体)の特性や合成カプセルの使用法に合わせて随意に選択できる。本発明で用いるのに特に好ましいカプセル皮膜形成法は界面重合法およびin-Situ重合法である。

【0035】マイクロカプセル化を界面重合法で行う場合は、まず、カプセル皮膜形成モノマーを疎水性粉体および両親媒性グラフトポリマーと共に混合することにより疎水性粉体分散ペーストを調製する。ついで、得られるペーストを水性媒体中に分散させた後に、ポリアミンまたはポリオールのような親水性の架橋剤を滴下する。そして、重合温度(一般に20~90°C)に加熱することによりカプセル皮膜を形成させる。

【0036】界面重合法で用いるのに好ましいカプセル皮膜形成モノマーには、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートのようなポリイソシアネート、およびセバシン酸クロリド、アゼライン酸クロリド、アジピン酸クロリド、テレフタル酸クロリドおよびコハク酸クロリドのような多塩基酸の塩化物が挙げられる。

【0037】カプセル皮膜形成モノマーとしてポリイソシアネートを用いる場合は、水溶性架橋剤にはエチレンジアミン、プロピレン-1,3-ジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,5-ジアミノノバタレン、1,3,5-トリアミノベンゼンのようなポリアミン、またはエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、ジペンタエリトリットのようなポリオールを用いる。水溶性架橋剤としてポリアミンを用いる場合はポリウレア樹脂のカプセル皮膜が得られ、水溶性架橋剤としてポリオールを用いる場合はポリウレタン樹脂のカプセル皮膜が得られる。

【0038】カプセル皮膜形成モノマーとして酸クロリドを用いる場合は、水溶性架橋剤には上記ポリアミンを用いる。この場合はナイロン(ポリアミド樹脂)のカプセル皮膜が得られる。この場合に、反応温度条件としては20~70°Cが特に好適である。

【0039】マイクロカプセル化をin-Situ重合法で行

う場合は、まず、カプセル皮膜形成モノマーを疎水性粉体、両親媒性グラフトポリマーおよび必要に応じて用いる油溶性重合開始剤と共に混合することにより疎水性粉体分散ペーストを調製する。ついで、得られるペーストを、必要に応じて水溶性重合開始剤を含有する水性媒体中に分散させる。そして、重合温度(一般に40~90°C)に加熱、または紫外線照射することによりカプセル皮膜を形成させる。水溶性重合開始剤を用いる場合はディスパーション形成後、反応温度にて開始剤水溶液を滴下する方法が好ましい。また、この際に、カプセル化効率を向上させるため、反応前にc. m. c. (臨界ミセル濃度)以下の濃度条件で少量の界面活性剤を添加するなど公知の手法を適宜利用しうる。

【0040】in-Situ重合法で用いるのに好ましいカプセル皮膜形成モノマーには以下に示す α , β -エチレン性不飽和化合物が挙げられる。

【0041】(I)分子内に1個の α , β -エチレン性不飽和結合を有するもの:

【0042】1)カルボキシル基含有単量体

例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコニ酸、マレイン酸、フマル酸等;

【0043】2)ヒドロキシル基含有単量体

例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、アリルアルコール、メタアリルアルコール等;

【0044】3)含窒素アルキルアクリレートもしくはメタクリレート

例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等;

【0045】4)重合性アミド

例えば、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド等;

【0046】5)重合性ニトリル

例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等;

【0047】6)アルキルアクリレートもしくはメタクリレート

例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等;

【0048】7)重合性芳香族化合物

例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン等;

【0049】8) α -オレフィン

例えば、エチレン、プロピレン等;

【0050】9)ビニル化合物

例えば、酢酸ビニル、プロピオノ酸ビニル等;

【0051】(II)分子内に2個以上の α , β -エチレン性不飽和結合を有するもの:

【0052】10)ジエン化合物

例えば、ブタジエン、イソブレン等;

【0053】11)多価アルコールの重合性不飽和モノカルボン酸エステル、多塩基酸の重合性不飽和アルコールエステルまたは2個以上のビニル基で置換された芳香族化合物

例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアリロキシジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン等;およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0054】好ましい重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、t-ブチル-1-オキシド、ラウロイルパーオキシドおよびクメンヒドロパーオキシドのような有機過酸化物;アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチル)バレロニトリルおよびアゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロリドのような有機アゾ化合物;過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムおよび過酸化水素のような無機水溶性ラジカル開始剤;レドックス系開始剤などが挙げられる。

【0055】本発明に用いる他のカプセル皮膜形成法には、ポリイソシアネートの一部加水分解(一部アミン化)反応に基づくポリウレア形成法が挙げられる。まず、上述のポリイソシアネート群から選ばれる少なくとも一種のポリイソシアネートを疎水性粉体および両親媒性グラフトポリマーと共に混合することにより疎水性粉体分散ペーストを調製する。ついで、得られるペースト

を水性媒体中に分散させた後に、50～90℃に加熱してイソシアネート基の一部を水により加水分解する。そのことにより重合反応が進行し、ポリウレアのカプセル皮膜が形成される。

【0056】また、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーの自己縮合反応を用いてカプセル皮膜を形成させることもできる。この場合はカプセル皮膜形成モノマーにメラミンホルムアルデヒドプレポリマー(メチロール基の一部がアルコールによりエーテル化されているプレポリマーで代表的なものに部分的ブチル化メラミン樹脂がある)を用いる。まず、部分的にブチル化されたメラミン樹脂(50～90%のメチロール基がブチルアルコールによりエーテル化されているものが好ましい。)を疎水性粉体および両親媒性グラフトポリマーと共に混合することにより疎水性粉体分散ペーストを調製する。次いで、得られるペーストを水性媒体中に分散させた後に、クエン酸のような弱酸を添加することによりpHを弱酸性域(pH 3～6が好ましい)に調節する。そして、好ましくは40～70℃の温度範囲に加熱することでメチロール基間の自己縮合反応に基づくメラミンホルムアルデヒド樹脂のカプセル皮膜が形成される。

【0057】粉体のカプセル化にあたり、上述の両親媒性グラフト高分子を用いると、疎水性粉体への吸着性と水媒体への分散性の両方の性能が十分に発揮される。その結果、カプセル形成時の安定性および樹脂被覆性が向上する。また、疎水性粉体分散ペーストを水性媒体中に分散させる際に親水性分散安定剤を添加する必要がないので、耐水性に優れるカプセル皮膜が形成される。

【0058】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらに限定されない。特に断らない限り、配合量を示す「部」は重量基準である。

【0059】

【調製例1】両親媒性グラフトポリマー(1)の調製

搅拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つロフラスコに溶媒としてエチレングリコールモノブチルエーテル105部を仕込んだ。反応に適する温度(125℃)まで加熱した後、RA-1022(日本乳化剤製のノニオンアニオン性マクロモノマー)222部およびスチレンモノマー200部を、別途調製した開始剤カヤエステル0(化薬アグノ製のt-ブチルパーオクトエート)のエチレングリコールモノブチルエーテル溶液(5.2部のカヤエステル0と262部のエチレングリコールモノブチルエーテルとを配合)と共に3時間かけて滴下、搅拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130℃で1時間搅拌を続けた。

【0060】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリ

マーの数平均分子量はGPC測定により4,300であった。

【0061】

【調製例2】両親媒性グラフトポリマー(2)の調製

搅拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つロフラスコに溶媒としてエチレングリコールモノブチルエーテル111部を仕込んだ。反応に適する温度(125℃)まで加熱した後、RA-1024(日本乳化剤製のノニオンアニオン性マクロモノマー)267部およびスチレンモノマー160部を、別途調製した開始剤カヤエステル0のエチレングリコールモノブチルエーテル溶液(6部のカヤエステル0と252部のエチレングリコールモノブチルエーテルとを配合)と共に3時間かけて滴下、搅拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130℃で1時間搅拌を続けた。

【0062】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリマーの数平均分子量はGPC測定により4,000であった。

【0063】

【調製例3】両親媒性グラフトポリマー(3)の調製

搅拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つロフラスコに溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド135部を仕込んだ。反応に適する温度(125℃)まで加熱した後、133部のRA-1022、TBAS(日東化学製のt-ブチルアクリルアミドスルホン酸)のN,N-ジメチルエタノールアミン中和物5部およびスチレン260部を、別途調製した開始剤カヤエステル0のN,N-ジメチルホルムアミド溶液(4.2部のカヤエステル0と262部のN,N-ジメチルホルムアミドとを配合)と共に3時間かけて滴下、搅拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130℃で1時間搅拌を続けた。

【0064】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリマーの数平均分子量はGPC測定7,000であった。

【0065】

【調製例4】両親媒性グラフトポリマー(4)の調製

搅拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つロフラスコに溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド135部を仕込んだ。反応に適する温度(125℃)まで加熱した後、アクアロンHS-10(第一工業製薬製のノニオンアニオン性マクロモノマー)320部およびスチレンモノマー80部を、別途調製した開始剤カヤエステル0のN,N-ジメチルホルムアミド溶液(2部のカヤエステル0と260部のN,N-ジメチルホルムアミドとを配合)と共に3時間かけて滴下、搅拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130℃で1時間搅拌を続けた。

【0066】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリ

マーの数平均分子量はGPC測定10,000であった。

【0067】

【調製例5】両親媒性グラフトポリマー(5)の調製

攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つ口フラスコに溶媒としてキシレン135部を仕込んだ。反応に適する温度(125°C)まで加熱した後、アデカリアソープSE-30N(旭電化工業製のノニオンアニオン性マクロモノマー)120部およびスチレンモノマー280部を、別途調製した開始剤カヤエステル0のキシレン溶液(2部のカヤエステル0と262部のキシレンとを配合)と共に3時間かけて滴下、攪拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130°Cで1時間攪拌を続けた。

【0068】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリマーの数平均分子量はGPC測定8,000であった。

【0069】

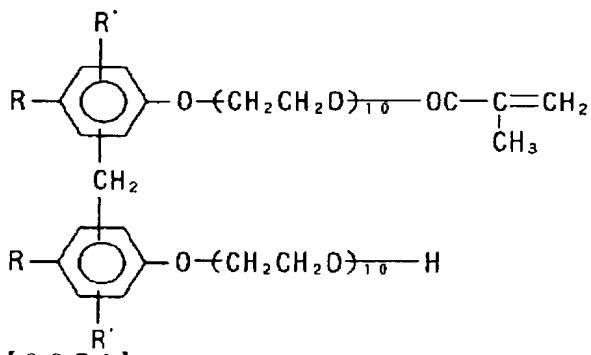
【参考例1】攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を装着した1L容量の四つ口フラスコに溶媒としてエチレングリコールモノブチルエーテル105部を仕込んだ。反応に適する温度(125°C)まで加熱した後、RA-951(日本乳化剤製のノニオン性マクロモノマー;以下に構造式を示す)222部およびスチレンモノマー200部を、別途調製した開始剤カヤエステル0のエチレングリコールモノブチルエーテル溶液(5.2部のカヤエステル0と262部のエチレングリコールモノブチルエーテルとを配合)と共に3時間かけて滴下、攪拌しながらラジカル重合反応を行なった。上記のモノマーおよび開始剤溶液の滴下終了後、反応を完遂するために0.8部の開始剤カヤエステル0を添加し、さらに130°Cで1時間攪拌を続けた。

【0070】得られた樹脂溶液は固形分濃度50%、ポリマーの数平均分子量はGPC測定4,300であった。

【0071】

【化6】

RA-951



【0072】

【実施例1】疎水性粉体分散ペースト調製工程:両親媒性グラフトポリマー(1)(調製例1)の樹脂溶液14部(樹脂固形分7部)、粉末状防汚剤2-ピリジンチオール-1-オ

キサイド70部およびエチレングリコールモノブチルエーテル70部を混合し、さらに適量のガラスピーズを加えた上で卓上型SGミルで料分散(20°C、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスピーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0073】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、スチレンモノマー18部、DVB-810(新日鐵化学製のジビニルベンゼン)8部および開始剤ラウロックスLP10(化薬アクゾ製のラウロイルパーオキシド)をターンテーブル式アジテーター・ペンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水660部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することなく、安定な分散体の調製が可能であった。調製分散体の静置状態における分散状態保持時間は15時間(粉体の沈降が認められるまでの経過時間を測定)に達した。

【0074】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、85°Cまで昇温した後、2時間反応させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0075】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分に行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は1.2ミクロンであった。

【0076】

【実施例2】疎水性粉体分散ペースト調製工程:両親媒性グラフトポリマー(2)(調製例2)の樹脂溶液14部(樹脂固形分7部)、無機顔料カーボンブラック70部およびN,N-ジメチルホルムアミド70部を混合し、さらに適量のガラスピーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20°C、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスピーズを濾別した分散ペーストを得た。

【0077】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、メラミンホルムアルデヒドプレポリマーとしてスーパーベッカミンL-117-60(大日本インキ化学製のブチル化メラミン樹脂)20部をターンテーブル式アジテーター・ペンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水660部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することなく、安定な分散体の調製が可能であった。

【0078】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、10%クエン酸水溶液でpH3.0に調整した後、40°Cで3時間反応させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0079】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分に行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は0.3ミクロンであった。

【0080】

【実施例3】疎水性粉体分散ペースト調製工程:両親媒性グラフトポリマー(3)(調製例3)の樹脂溶液20部(樹脂固形物10部)、有機顔料フタロシアニン・ブルー70部およびN,N-ジメチルホルムアミド60部を混合し、さらに適量のガラスピーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20°C、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスピーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0081】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、ポリイソシアネートとしてミリオネートMR-200(日本ポリウレタン製)10部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水500部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成する事なく、安定な分散体の調製が可能であった。調製分散体の静置状態における分散状態保持時間は20時間(粉体の沈降が認められるまでの経過時間を測定)に達した。

【0082】反応工程:分散体を搅拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、10%ジエチレントリアミン水溶液40部を加えて40°Cで3時間界面重合させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0083】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分に行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は1.8ミクロンであった。

【0084】

【実施例4】疎水性粉体分散ペースト調製工程:両親媒性グラフトポリマー(4)(調製例4)の樹脂溶液14部(樹脂固形分7部)、粉体状防汚剤2-ピリジンチオール-1-オキサイド70部およびN,N-ジメチルホルムアミド70部を混合し、さらに適量のガラスピーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20°C、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスピーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0085】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、セバシン酸クロリド15部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混

練した後、イオン交換水600部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することなく、安定な分散体の調製が可能であった。

【0086】反応工程:分散体を搅拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、40°Cまで昇温した後、1,6-ヘキサメチレンジアミン10部を0.5時間かけて滴下し、さらに2時間界面重合反応させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0087】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分に行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は1.3ミクロンであった。

【0088】

【実施例5】疎水性粉体分散ペースト調製工程:両親媒性グラフトポリマー(5)(調製例5)の樹脂溶液20部(樹脂固形分10部)、有機顔料ファストエローG70部およびキシレン70部を混合し、さらに適量のガラスピーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20°C、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスピーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0089】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、ポリイソシアネートとしてトルエンジイソシアネート18部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水500部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成する事なく、安定な分散体の調製が可能であった。

【0090】反応工程:分散体を搅拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、70°Cで5時間界面重合させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0091】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分に行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は2.1ミクロンであった。

【0092】

【実施例6】疎水性粉体分散ペースト調製工程:両親媒性グラフトポリマー(5)(調製例5)の樹脂溶液20部(樹脂固形分10部)、有機顔料フタロシアニン・ブルー70部およびキシレン60部を混合し、さらに適量のガラスピーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20°C、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大

5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0093】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、ポリイソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネート10部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水500部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては凝集物を形成することがなく、安定な分散体の調製が可能であった。

【0094】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つロフラスコに移し、10%ジエチレングリコール10部を加えて40°Cで3時間界面重合させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。

【0095】反応中の分散安定性は良く、重合時の凝集物は仕込み固形分の3%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆が十分に行われていることを確認した。顕微鏡観察による平均粒径は2.0ミクロンであった。

【0096】

【比較例1】粉体分散樹脂と乳化分散剤と併用する従来法

疎水性粉体分散ペースト調製工程:タマノール350(荒川化学製のロジン変性フェノール樹脂)10部、有機顔料フタロシアニン・ブルー70部およびキシレン60部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20°C、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0097】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、ポリイソシアネートとしてミリオネートMR-200(日本ポリウレタン製)10部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、エマノーン3299(ノニオン性界面活性剤:花王社製のポリエチレングリコールジステアレート)およびイオン交換水500部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては幾分凝集物を形成することが認められ、また調製分散体の静置状態における分散安定性が低く、30分後には粉体の分離沈降が認められた。

【0098】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つロフラスコに移し、10%ジエチレントリアミン水溶液40部を加えて40°Cで3時間界面重合させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。反応中の分散安定性は低く、重合時の凝集物は仕込み固形分の20%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察す

ることで、樹脂による粉体表面被覆も十分ではなかった。顕微鏡観察による平均粒径は5.7ミクロンであった。

【0099】

【比較例2】粉体分散樹脂と乳化分散剤とを併用する従来法

疎水性粉体分散ペースト調製工程:JSR Butyl 065(日本合成ゴム製のイソブチレン-イソブレン共重合樹脂)の20%キシレン溶液100部、粉末状防汚剤2-ビリジンチオ

10 ル-1-オキサイド70部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20°C、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で最大5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0100】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、トルエンジイソシアネート18部をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、10%ポリビニルアルコール水溶液10部、イオン交換水500部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。乳化分散に際しては幾分凝集物を形成することが認められ、また調製分散体の静置状態における分散安定性が低く、60分後には粉体の分離沈降が認められた。

【0101】反応工程:分散体を攪拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つロフラスコに移し、70°Cまで昇温した後、2時間反応させることにより目的のマイクロカプセル分散体を得た。反応中の分散安定性は低く、重合時の凝集物は仕込み固形分の25%未満であった。また、調製後のカプセルを光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察することで、樹脂による粉体表面被覆も十分ではなかった。顕微鏡観察による平均粒径は8.2ミクロンであった。

【0102】

【比較例3】ノニオン性グラフトポリマーを分散剤に用いた場合

疎水性粉体分散ペースト調製工程:参考例1の樹脂溶液14部(樹脂固形分7部)、粉末状防汚剤2-ビリジンチオール-1-オキサイド70部およびエチレングリコールモノブチルエーテル70部を混合し、さらに適量のガラスビーズを加えた上で卓上型SGミルで分散(20°C、1時間)した。分散終了後、グラインドゲージを用いて目視で5ミクロン以上の未分散物の無いことを確認した後、ガラスビーズを濾別して分散ペーストを得た。

【0103】水性媒体への分散工程:分散ペースト110部に対し、スチレンモノマー18部、DVB-810(新日鉄化学製のジビニルベンゼン)8部および開始剤ラウロックスLP(ラウロイルパーオキシド化薬アクゾ製)をターンテーブル式アジテーター・ベンサーPS-501(阪和化工機製)を用いて混練した後、イオン交換水660部を加えながら卓上型TKラボミキサー(特殊機化製)を用いて乳化分散した。

【0104】乳化分散に際しては凝集物が多量に生じ、調製分散体の静置状態における分散安定性が低く、5分後には粉体の分離沈降が認められた。

【0105】反応工程:分散体を搅拌機、還流冷却器および温度計を装着した2L容量の四つ口フラスコに移し、10%ジエチレングリコール10部を加えて40°Cで3時間界面重合させるスケジュールで反応を行ったが、反応開始後0.5時間で反応固体分がすべて凝集したため、途中で反応を中断した。

【0106】

【実施例7】実施例および比較例で調製したマイクロカプセル化粉体状添加剤を配合した塗料の評価
アクリル-スチレン樹脂エマルジョン(固体分50%)100部に対して、実施例1~6および比較例1~2のカプセル化顔料もしくはカプセル化固体防汚剤または防カビ剤の凍結乾燥品10部を分散配合した塗料の貯蔵安定性および耐水性を評価した。結果を以下の表1に示す。

【0107】評価法

貯蔵安定性:20°Cにおいて放置し、沈降物が生じるまでの期間を測定した。

耐水性:固体分50%のエマルジョンである塗料を25ミル

のアプリケーターでガラス板上に塗布し、乾燥(40°C 1日)させた塗膜をスポット状に水と接触させて15分間放置し、目視評価した。

【0108】

【表1】

	貯蔵安定性	耐水性
実施例1	3ヶ月異常なし	変化なし
実施例2	3ヶ月異常なし	変化なし
実施例3	3ヶ月異常なし	変化なし
実施例4	3ヶ月異常なし	変化なし
実施例5	3ヶ月異常なし	変化なし
実施例6	3ヶ月異常なし	変化なし
比較例1	18日で沈降物確認	白化(一部溶解)
比較例2	25日で沈降物確認	白化

【0109】

【発明の効果】耐水性に優れるカプセル皮膜を有するために塗料組成物に用いた場合でも塗膜の耐水性を損なわないマイクロカプセル化疎水性粉体が得られる、疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法が提供された。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 3/10	P B Z	6904-4 J		
C 0 9 D 7/12	P S J	7211-4 J		
// C 0 8 F 299/02	M R S	7442-4 J		
C 0 8 L 33/14	L H T	7921-4 J		

(72)発明者 石井 敬三

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72)発明者 石倉 慎一

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内